

PAT-NO: JP02001135926A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001135926 A

TITLE: SOLDER FLUX CREEP-UP PREVENTING AGENT
COMPOSITION, AND APPLICATION THEREOF

PUBN-DATE: May 18, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OTAKA, TOSHIHARU

FUKATSU, TAKASHI

COUNTRY

N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SEIMI CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP11312341

APPL-DATE: November 2, 1999

INT-CL (IPC): H05K003/34, B23K001/00 , H05K003/28

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for preventing creeping-up of solder flux which causes no problem on global environment and work environment, at soldering of an electronic component, printed board, etc.

SOLUTION: A composition comprising an aqueous medium and polymer comprising polymerization unit of unsaturated ester comprising polyfluoroalkyl radical and polymerization unit comprising silicon and unsaturated radical. The composition further contains additional fluorine surfactant.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開2001-135926

(P2001-135926A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

H 0 5 K 3/34

5 0 3

H 0 5 K 3/34

5 0 3 Z 5 E 3 1 4

B 2 3 K 1/00

B 2 3 K 1/00

Y 5 E 3 1 9

H 0 5 K 3/28

H 0 5 K 3/28

C

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平11-312341

(22) 出願日

平成11年11月2日 (1999.11.2)

(71) 出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72) 発明者 尾高 俊治

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(72) 発明者 深津 隆

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

Fターム (参考) 5E314 AA34 AA41 BB01 CC01 DD05

FF21 GG26

5E319 CC22 DD23

(54) 【発明の名称】 半田用フラックス這い上がり防止剤組成物とその用途

(57) 【要約】

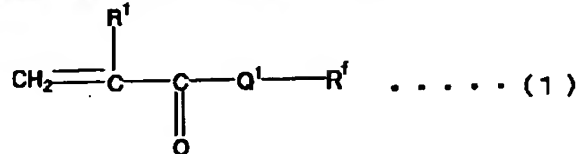
【課題】電子部品、プリント基板等の半田付けを行なう際に、地球環境、作業環境上の問題がなく、半田用フラックスの這い上りを防止する組成物の提供。

【解決手段】ポリフルオロアルキル基を含む不飽和エステル重合単位とケイ素および不飽和基を有する重合単位とを含有する重合体、水系媒体を含む組成物。さらには、フッ素系界面活性剤を含む組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記重合単位(a¹)および下記重合単位(b¹)を含む重合体(A)と水系媒体(B)を含むことを特徴とする半田用フラックスの塗り上がり防止剤組成物。

重合単位(a¹): ポリフルオロアルキル基を含む不飽和エステル化合物から導かれる重合単位、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入されたポリフル*



ただし、式(1)においてQ¹、R¹、およびR²は以下の意味を示す。

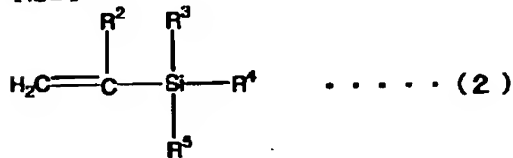
Q¹: 単結合または2価連結基。

R¹: 水素原子またはメチル基。

R²: ポリフルオロアルキル基、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入されたポリフルオロアルキル基。

【請求項3】重合単位(b¹)が、下式(2)で表される化合物から導かれる重合単位である請求項1または2に記載の組成物。

【化2】



ただし、式(2)において、R²、R³、R⁴およびR⁵は以下の意味を示す。

R²: 水素原子またはメチル基。

R³、R⁴およびR⁵: それぞれ独立した、メチル基または炭素数1~3のアルコキシ基。

【請求項4】組成物がフッ素系界面活性剤(C)を含む請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】重合体(A)の軟化点が40℃以上150℃未満である請求項1~4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】水系媒体(B)が水溶性有機溶剤を含有し、該水溶性有機溶剤の沸点が40~200℃である請求項1~5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】組成物の表面張力が10~25mN/mである請求項1~6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】電子部品またはプリント基板の表面の一部または全部に、請求項1~7のいずれかに記載の組成物からなる被膜を形成させ、該電子部品またはプリント基板の表面の一部または全部を半田用フラックスで処理後、半田づけすることを特徴とする電子部品またはプリ

* オロアルキル基を含む不飽和エステル化合物から導かれる重合単位。

重合単位(b¹): ケイ素および不飽和基を有する化合物から導かれる重合単位。

【請求項2】重合単位(a¹)が、下式(1)で表される化合物から導かれる重合単位である請求項1に記載の組成物。

【化1】

※ント基板の半田づけ方法。

【請求項9】請求項1~7のいずれかに記載の組成物からなる被膜を形成してなる、半田用フラックス塗り上がり防止性能を有する電子部品またはプリント基板。

【請求項10】請求項9に記載の電子部品またはプリント基板を用いた電気製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気接点を有する電子部品または電気接点を有するプリント基板等を半田づけする場合の前処理に用いられる組成物であって、半田用フラックスの塗り上がりを防止する組成物に関する。また本発明は該組成物を用いた半田づけ方法、該方法により得られた電子部品またはプリント基板、さらに電気製品に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント基板に各種部品を半田づけする、またはICをICソケットに半田づけする場合に、半田の接着性を向上させるために、予めプリント基板をフラックスで処理することが行われる。一般に、フラックスは酸性成分を含み、腐食性がある。したがって、コネクタ、スイッチ、ポリウム、半固定抵抗等の電子部品の電気接点部分や、プリント基板における半田づけが不要な部分には、フラックスが浸透したり付着するのを防ぐ必要がある。特に、電子部品においては、スルーホール部分での半田づけが多く行われる。フラックスがスルーホール部分から毛細管現象等により塗り上がり、電子部品の不要な部分に付着または浸透する現象は、フラックスの塗り上がりと呼ばれるが、これを防ぐ必要がある。

【0003】上記のような、フラックスの浸透防止や付着防止を目的として、フラックス塗り上がり防止剤組成物が使用されている。半田用フラックス塗り上がり防止剤組成物としては、以下の例が知られている。

(1) ポリフルオロアルキル基を含有する化合物、または、それらの重合体と有機溶剤を含む組成物(特開昭6

0-49859号公報)。該有機溶剤は、ヘプタン等の炭化水素系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン(CFC-113)等のクロロフルオロカーボン(CFC)、沸点60~120℃のペルフルオロカーボン(PFC)、または、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン等の含フッ素芳香族炭化水素系溶剤等である。

【0004】(2)ポリフルオロアルキル基を含有する低分子化合物やポリフルオロアルキル基を含有する重合体を、エタノール等のアルコール系溶剤に溶解させた組成物。

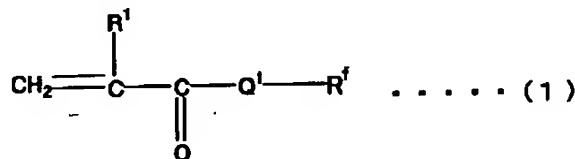
(3)テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)、フッ化ビニリデン等を重合させたフッ素ポリマー樹脂、界面活性剤、および展着剤を水に分散させた組成物(特開平5-175642号公報)。

(4)ポリフルオロ基を有する不飽和エステルの重合体、フッ素系界面活性剤、および水系媒体を含む組成物(特開平11-154783号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の半田用フラックス這い上がり防止剤組成物には、以下の問題がある。(1)の組成物は、有機溶剤が可燃性であるために取扱いに注意を要し、また、揮発性溶剤を含むことから作業環境上の問題がある。炭化水素系溶剤の場合には、含フッ素成分の溶解性が低い問題もある。また、フッ素系溶剤のCFCは、オゾン層への影響が懸念されており、フロン規制による使用の制約がある。CFCの代替物であるHCFC-225やHCFC-141bにも、同様の問題がある。フッ素系溶剤のPFCは、地球温暖化係数が高いことから環境への影響が懸念される。含フッ素芳香族炭化水素系溶剤は、可燃性であり、臭気の問題がある。

【0006】(2)の組成物の場合は、アルコール系溶剤に対するポリフルオロアルキル基を含む低分子化合物や重合体の溶解性を上げるために、これらのフッ素含量を下げる必要があり、フラックス這い上がり防止効果が不十分である。



ただし、式(1)において Q^1 、 R^1 、および R^2 は以下の意味を示す。

Q^1 : 単結合または2価連結基。

R^1 : 水素原子またはメチル基。

R^2 : ポリフルオロアルキル基、または炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入されたポリフルオロアルキル基。

*【0007】(3)の組成物中のフッ素ポリマー樹脂は非粘着性であり、基材である電子部品表面への濡れ性および付着性が悪いため、実用に際しては展着剤の添加が必須である。また、該フッ素ポリマー樹脂の軟化点は150℃より高いので、展着剤を介して基材に付着したフッ素ポリマー樹脂粒子を乾燥させて被膜化するためには、該軟化点以上の高温での熱処理が不可欠である。該熱処理温度は、電子部品に組み込まれているプラスチック部分の耐熱温度以上になることが多く、事実上熱処理ができないという問題がある。一方、熱処理をしないと、フッ素ポリマー樹脂粒子が白色固体として電子部品に付着するおそれがあり、またフラックス処理した部分の表面の光沢が損なわれる欠点もある。

【0008】(4)の組成物中のポリフルオロアルキル基を含む重合体は、(3)のフッ素ポリマー樹脂粒子に比べて、粘着性が改良されているものの十分ではなく、電子部品表面への十分な付着性は得られない。また、表面硬度が十分でないことから、作業中に傷が生じ、その部分にフラックスが付着する問題がある。

20 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記の問題を解決するためになされたものである。すなわち本発明は、下記重合単位(a^1)および下記重合単位(b^1)を含む重合体(A)と水系媒体(B)を含むことを特徴とする半田用フラックスの這い上がり防止剤組成物である。重合単位(a^1):ポリフルオロアルキル基を含む不飽和エステル化合物から導かれる重合単位、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入されたポリフルオロアルキル基を含む不飽和エステル化合物から導かれる重合単位。

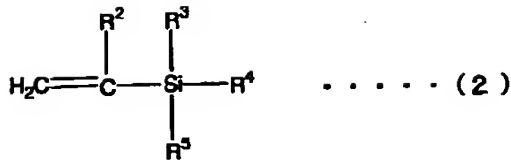
30 重合単位(b^1):ケイ素および不飽和基を有する化合物から導かれる重合単位。

【0010】好ましい本発明は、重合単位(a^1)が、下式(1)で表される化合物から導かれる重合単位の場合である。

【化3】

*【0011】また好ましい本発明は、重合単位(b^1)が、下式(2)で表される化合物から導かれる重合単位の場合である。

【化4】



ただし、式(2)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は以下の意味を示す。

R^2 : 水素原子またはメチル基。

R^3 、 R^4 および R^5 : それぞれ独立した、メチル基または炭素数1~3のアルコキシ基。

【0012】また好ましい本発明は、組成物がフッ素系界面活性剤(C)を含む組成物の場合である。

【0013】また好ましい本発明は、重合体(A)の軟化点が40℃以上150℃未満である場合である。

【0014】また好ましい本発明は、水系媒体(B)が水溶性有機溶剤を含有し、該水溶性有機溶剤の沸点が40~200℃である場合である。

【0015】また好ましい本発明は、組成物の表面張力が10~25mN/mである場合である。

【0016】本発明は、電子部品またはプリント基板の表面の一部または全部に、前記のいずれかの組成物からなる被膜を形成させ、該電子部品またはプリント基板の表面の一部または全部を半田用フラックスで処理後、半田づけすることを特徴とする電子部品またはプリント基板の半田づけ方法である。

【0017】本発明は、前記のいずれかの組成物からなる被膜を形成してなる、半田用フラックス這上がり防止性能を有する電子部品またはプリント基板である。

【0018】本発明は、前記の電子部品またはプリント基板を用いた電気製品である。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明における重合体(A)は、特定の構成単位、すなわち重合単位(a^1)および重合単位(b^1)を含む重合体である。なお、以下においてポリフルオロアルキル基と炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入されたポリフルオロアルキル基とを総称して「 R^f 基」と記す。アルキル基と炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入されたアルキル基を総称して「エーテル性酸素原子を含んでもよいアルキル基」と記す。アクリレートとメタアクリレートを総称して(メタ)アクリレートと記し、他の(メタ)アクリル酸などについても同様である。

【0020】重合単位(a^1)は、 R^f 基を含む不飽和エステル化合物から導かれる重合単位である。 R^f 基は、エーテル性酸素原子を含んでもよいアルキル基、の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基を意味する。 R^f 基中のフッ素原子数は、[(R^f 基中のフッ素原子数)/(R^f 基に対応する構造を有するエーテル性酸素原子を含んでもよいアルキル基中に含まれる

水素原子数)]×100%で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。

【0021】また、エーテル性酸素原子を有する R^f 基としては、オキシポリフルオロエチレン、オキシポリフルオロプロピレン等のオキシポリフルオロアルキレン部分を含有する R^f 基が挙げられる。 R^f 基の炭素数は4~14が好ましく、特に6~12が好ましい。 R^f 基は直鎖構造または分岐構造のいずれであってもよく、直鎖構造が好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分が R^f 基の末端部分に存在し、かつ、炭素数1~3程度の短鎖である場合が好ましい。また、 R^f 基は末端部分に塩素原子が存在してもよい。 R^f 基の末端部分の構造としては、 CF_3 CF_2 -、 CF_2 H -、 CF_2 Cl -、 $(\text{CF}_3)_2$ CF -等の構造が挙げられる。

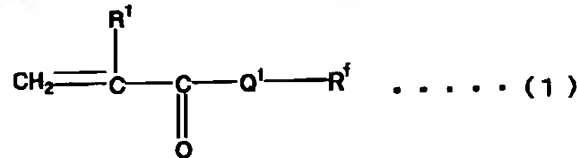
【0022】本発明における R^f 基は、エーテル性の酸素原子を含んでもよいアルキル基、の水素原子の実質的に全てがフッ素原子で置換された、エーテル性の酸素原子を含んでいるペルフルオロアルキル基(以下 R^f 基と記す。)が好ましい。 R^f 基の炭素数は4~14が好ましく、6~12が特に好ましい。また R^f 基は直鎖構造または分岐構造のいずれであってもよく、直鎖構造の基が好ましい。 R^f 基は、アルキル基の水素原子の実質的に全てがフッ素原子に置換された基(すなわち、エーテル性酸素原子を含まない基)が好ましく、特にF $(\text{CF}_2)_n$ - [nは6~12の整数]で表される直鎖の基が好ましい。

【0023】 R^f 基の具体例としては、以下の構造が挙げられるがこれらに限定されない。なお、以下の具体例中には、構造異性の基に相当する基も含まれる。エーテル性酸素原子を含まない R^f 基の例、 C_2 F_5 -、 C_3 F_7 - [F $(\text{CF}_2)_3$ -、および $(\text{CF}_3)_2$ CF -の両者を含む]、 C_4 F_9 - [F $(\text{CF}_2)_4$ -、 $(\text{CF}_3)_2$ CFCF_2 -、 $(\text{CF}_3)_3$ C -、F $(\text{CF}_2)_2$ CF (CF_3) -を含む]、 C_5 F_{11} - [F $(\text{CF}_2)_5$ -、 $(\text{CF}_3)_2$ CF $(\text{CF}_2)_2$ -、 $(\text{CF}_3)_3$ CCF_2 -、F $(\text{CF}_2)_2$ CF $(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -等の構造異性の基を含む]、 C_6 F_{13} - [F $(\text{CF}_2)_3$ C $(\text{CF}_3)_2$ -等の構造異性の基を含む]、 C_8 F_{17} -、 C_{10} F_{21} -、 C_{12} F_{25} -、 C_{15} F_{31} -、 HC_t F_{2t} - (tは1~18の整数)、 $(\text{CF}_3)_2$ CFC_s F_{2s} - (sは1~15の整数)等。

【0024】エーテル性酸素原子を含む R^f 基の例、F $(\text{CF}_2)_5$ OCF (CF_3) -、F [CF $(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ O] $_s$ CF $(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ CF_2 -、F [CF $(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ O] $_t$ CF (CF_3) -、F [CF $(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ O] $_u$ CF_2 CF_2 -、F $(\text{CF}_2$ CF_2 CF_2 O) $_v$ CF_2 CF_2 -、F $(\text{CF}_2$ CF_2 O) $_s$ CF_2 CF_2 - (sおよびtは、それぞれ独立に1~10の整数であり、1~3の整数が好ましい。uは2~6の整数であり、vは1~11の整数であり、1~4の整数が好まし

い、wは1~11の整数であり、1~6の整数が好ましい。)等。

【0025】本発明における重合単位(a¹)は、下式



ただし、式中の記号は、以下の意味を示す。

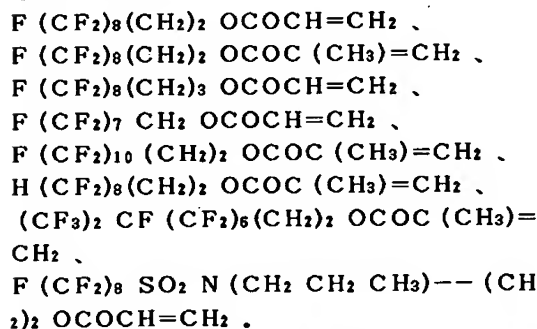
Q¹ : 単結合または2価連結基。

R¹ : 水素原子またはメチル基。

R^f : ポリフルオロアルキル基、または炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入されたポリフルオロアルキル基。

【0026】式中のQ¹は2価有機連結基が好ましく、特に、後述の具体例中に挙げるものが好ましい。式中のR^fは、エーテル性酸素原子を含まないポリフルオロアルキル基が好ましく、特にエーテル性の酸素原子を含まないペルフルオロアルキル基が好ましい。式(1)で表されるR^f基含有(メタ)アクリレート具体例としては、下記化合物が挙げられる。

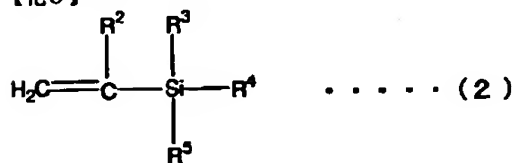
【0027】



【0028】重合体(A)中の重合単位(a¹)は、1種のみであっても2種以上であってもよい。2種以上である場合には、R^f基部分の炭素数が異なる2種以上の単量体の重合単位であるのが好ましい。

【0029】重合単位(b¹)はケイ素および不飽和基を有する化合物から導かれる重合単位であり、ケイ素および不飽和基を有する化合物としては下式(2)で表される化合物が好ましい。

【化6】



ただし、式(2)において、R²、R³、R⁴およびR⁵は以下の意味を示す。

* (1)で表されるR^f基含有(メタ)アクリレートから導かれる重合単位が好ましい。

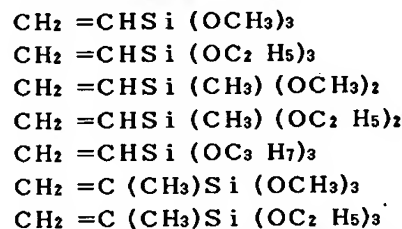
【化5】

10※R¹ : 水素原子またはメチル基。

R³、R⁴およびR⁵ : それぞれ独立した、メチル基または炭素数1~3のアルコキシ基。

R³、R⁴およびR⁵は同種の基でも、それぞれ異なる基でも差支えないが、水系媒体への溶解性を高めることから、アルコキシ基を少なくとも1種有することが好ましい。

【0030】式(2)で表される化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



【0031】重合体(A)中の重合単位(b¹)は、1種のみであっても2種以上であってもよい。重合体(A)中の重合単位(b¹)は、フラックス処理時に十分な耐傷付き性および耐剥がれ性を有するために、重合体(A)中に0.1~50重量%含まれることが好ましく、特に1~30重量%含まれることが好ましい。

【0032】また、重合体(A)は重合単位(a¹)および(b¹)以外の重合単位を含んでいても良い。重合体(a¹)および(b¹)以外の重合単位としては、R^f基を持たず重合性の不飽和基を有する単量体(以下、他の単量体という。)の重合単位であれば特に限定されない。他の単量体としては、公知または周知の化合物から採用され、1種または2種以上を使用できる。他の単量体の重合単位を含む重合体(A)を採用した場合には、レベリング性が向上し、被膜の均一性も向上することから好ましい。

【0033】他の単量体としては、アクリル酸エステル等のポリオレフィン系不飽和エステル、エポキシ基を有する不飽和エステル、ビニル基を有する化合物、アミノ基と重合性不飽和基を有する化合物、および置換アミノ基と重合性不飽和基を有する化合物から選ばれるものが好ましい。

【0034】重合体(A)中のフッ素含量は30重量%以上が好ましく、特に45重量%以上が好ましく、とりわけ45~80重量%が好ましい。フッ素含量が30重

量%未満となると、フラックス処理後に形成される被膜表面の臨界面張力が高くなり、満足するフラックス這い上がり防止性能が得られないおそれがある。

【0035】重合体(A)の平均分子量は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ が好ましく、特に $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ が好ましく、とりわけ $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ が好ましい。また、重合体(A)の各重合単位の連なり方はブロックでもランダムでもよく、特にランダムが好ましい。

【0036】本発明の組成物は、重合体(A)とともに、水系媒体(B)を含む。組成物中の重合体(A)は、後述する水系媒体中に粒子となって分散しているのが好ましい。組成物中の分散粒子の粒子径としては、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましい。本発明の組成物中の重合体(A)の濃度は $0.01 \sim 3$ 重量%が好ましく、 $0.03 \sim 1$ 重量%が特に好ましい。該重合体(A)の濃度が 0.01 重量%未満では、満足するフラックス這い上がり防止の効果を得られないおそれがあり、また、濃度が 3 重量%より高い場合には、フラックス処理した際に形成される該重合体(A)の被膜が厚すぎて半田が付きにくくなるおそれがある。

【0037】本発明の組成物は、前記重合体(A)を必須とする。該組成物を通常の方法でフラックス処理する場合、電子部品表面に組成物を付着させた後、乾燥して重合体(A)を軟化させ均一な被膜にする。

【0038】本発明の組成物の適用範囲を広げるために、重合体(A)の軟化点が低いことが望まれる。電子部品に使用されるプラスチックの耐熱温度は、多くの場合に 150°C 程度であることから、重合体(A)の軟化点は 150°C 未満であるのが好ましい。また乾燥しやすさも考慮すると、重合体(A)の軟化点は、 40°C 以上

【0039】本発明においては、組成物中に、前記重合体(A)とフッ素系界面活性剤(C)とを組み合わせる含有させることにより、組成物の表面張力を $10 \sim 25 \text{ mN/m}$ ($20 \sim 30^\circ\text{C}$)に調整することができる。フッ素系界面活性剤(C)を含まない重合体(A)の水系分散液の通常の表面張力は、 $40 \sim 70 \text{ mN/m}$ ($20 \sim 30^\circ\text{C}$)程度である。一方、本発明の組成物を適用しうる基材の臨界面張力は、通常は $25 \sim 40 \text{ mN/m}$ 程度になる。したがって、フッ素系界面活性剤(C)を含む本発明の組成物の表面張力は、基板の表面張力より低くなり、基材への濡れ性や付着性に優れ、かつフラックス這い上がり防止性能を発揮する。

【0040】フッ素系界面活性剤(C)としては、フッ素原子を有するイオン性界面活性剤またはフッ素原子を有するノニオン性界面活性剤が挙げられる。さらに、フッ素系界面活性剤(C)としては、 R^f 基とアニオン性基とを併有するアニオン性フッ素系界面活性剤、 R^f 基とカチオン性基とを併有するカチオン性フッ素系界面活

性剤、 R^f 基とカチオン性基とアニオン性基とを併有する両性界面活性剤、 R^f 基と親水性基とを併有するノニオン性界面活性剤のいずれでもよい。

【0041】フッ素系のカチオン性界面活性剤としては、旭硝子社製「サーフロンS-121」、スリーエム社製「フロラードFC-134」、大日本インキ化学工業社製「メガファックF-150」等が挙げられる。フッ素系のアニオン性界面活性剤としては、旭硝子社製「サーフロンS-111」、スリーエム社製「フロラードFC-143」、大日本インキ化学工業社製「メガファックF-120」等が挙げられる。

【0042】フッ素系の両性界面活性剤としては、旭硝子社製「サーフロンS-132」、スリーエム社製「フロラードFX-172」、大日本インキ化学工業社製「メガファックF-120」等が挙げられる。フッ素系のノニオン性界面活性剤としては、旭硝子社製「サーフロンS-145」、スリーエム社製「フロラードFC-170」、大日本インキ化学工業社製「メガファックF-141」等が挙げられる。

【0043】また、 R^f 基を有する表面張力低下能のある重合体を、フッ素系界面活性剤として使用してもよく、旭硝子社製「サーフロンS-381」等が例示される。該重合体は、一種のバインダーとして働き、被膜の強度を上げるという利点がある。

【0044】フッ素系界面活性剤(C)の量は、組成物中で $20 \sim 2000 \text{ ppm}$ であるのが好ましく、 $100 \sim 1000 \text{ ppm}$ であるのが特に好ましい。フッ素系界面活性剤(C)の量を 20 ppm 以上にするることにより、基材に対する組成物の濡れ性、フラックス這い上がり防止性能が向上する。一方、 2000 ppm 以下とすることによって、形成された被膜の臨界面張力が低くなり、フラックス這い上がり防止性能も満足できる。フッ素系界面活性剤(C)を多量にした場合には、フッ素系界面活性剤(C)が被膜表面に残存し、臨界面張力が高く、目的の性能が得られない場合もある。この場合、水を用いて基材をリンスして、被膜表面の界面活性剤を除去してもよいが、リンス、再乾燥の2工程が増えることになり望ましくない。

【0045】また、本発明の組成物は、水系媒体(B)を含む。水系媒体(B)としては、水、または水に水溶性有機溶剤を含ませたものが挙げられる。水溶性有機溶剤としては、ケトン類、エステル類、グリコール類、グリコールエーテル類、アルコール等が挙げられる。水系媒体(B)が、水溶性有機溶剤を含む場合には水系媒体(B)中の水の割合は $50 \sim 95$ 重量%が好ましく、一方、水溶性有機溶剤の割合は $5 \sim 50$ 重量%が好ましい。

【0046】さらに水溶性有機溶剤は、乾燥しやすさの点から沸点が $40 \sim 200^\circ\text{C}$ であるものが好ましい。また、水溶性有機溶剤は、 20°C における水への溶解度が

1重量%以上であるものが好ましい。さらに組成物中の水溶性有機溶剤量は5〜50重量%が好ましく、特に10〜30重量%が好ましい。

【0047】本発明の重合体(A)の製造方法は、特に限定されない。乳化重合法で合成した場合には、直接本発明の組成物が得られるので好ましい。乳化重合法としては、下記方法1または方法2で実施するのが好ましい。[方法1]媒体および乳化剤の存在下に単量体を乳化させ、つぎに攪拌しながら重合させる方法。[方法2]重合開始剤を添加する前に、媒体および乳化剤の存在下で単量体をホモミキサーまたは高圧乳化装置により乳化して、つぎに、重合開始剤を作用させて重合する方法。

【0048】上記のいずれの方法においても、単量体として塩化ビニルなどのガス状の単量体を採用する場合には、压力容器を用いて、加圧下に連続供給してもよい。重合開始剤としては、特に限定されず、有機過酸化化合物、アゾ化合物、過硫酸塩等の通常の重合開始剤、または、 γ 線のような電離性放射線等が採用できる。媒体としては、本発明の組成物を構成する水系媒体(B)と同じものを使用するのが好ましい。

【0049】すなわち、本発明の組成物を乳化重合法で製造する場合には、式(1)および(2)で表される化合物と、必要に応じて他の単量体を、乳化剤の存在下に、水系媒体(B)中で乳化重合する方法を採用するのが好ましい。また、前記の方法の全てにおいて、乳化剤はフッ素系界面活性剤(C)であっても、また、非フッ素系界面活性剤であってもよく、非フッ素系界面活性剤を用いるのが乳化作用に優れるので好ましい。

【0050】本発明の組成物は、非フッ素系界面活性剤も含むのが好ましいことから、乳化重合後に非フッ素系界面活性剤を除去することなく、フッ素系界面活性剤(C)を加えて調整するのが好ましい。非フッ素系界面活性剤としては、HLB値が7以上の非フッ素系非イオン性界面活性剤、炭素数6以上のアルキル基を分子内に有する非フッ素系カチオン性界面活性剤、または、炭素数6以上のアルキル基を分子内に有する非フッ素系アニオン性界面活性剤が好ましい。

【0051】HLB値が7以上の非フッ素系非イオン性界面活性剤としては、オキシアルキレン単位を分子中に5個以上有する公知の非イオン性界面活性剤が好ましい。オキシアルキレン単位としては、オキシエチレンまたはオキシプロピレンが好ましい。また、炭素数6以上のアルキル基を分子内に有する非フッ素系カチオン性界面活性剤としては、アルキルアンモニウム塩等が挙げられ、炭素数6以上のアルキル基を分子内に有する非フッ素系アニオン性界面活性剤としては、アルキル硫酸塩等が挙げられる。

【0052】本発明における非フッ素系界面活性剤の具体例を以下に挙げる。ポリオキシエチレンラウリルエー

テル(HLB=14.5、オキシエチレン付加モル数=9)、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル(HLB=9.5、オキシエチレン付加モル数=1、オキシプロピレン付加モル数=8)、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(HLB=11.5、オキシエチレン付加モル数=10)、ポリオキシオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=8.0、オキシエチレン付加モル数=5)、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジオクチルジメチルアンモニウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ジメチルオクタデシルアミン酢酸塩。

【0053】これらのうち、非フッ素系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ジメチルオクタデシルアミン酢酸塩等が好ましい。また、乳化重合時に界面活性剤を用いる場合には、フッ素系界面活性剤(C)および非フッ素系界面活性剤のいずれを用いてもよく、イオン性の異なる界面活性剤を2種以上併用してもよい。ただし、イオン性の異なる界面活性剤を用いる場合には、カチオン性、非イオン性、アニオン性、または非イオン性と両性を組み合わせるのが好ましい。

【0054】本発明の組成物はフッ素系界面活性剤(C)とともに非フッ素系界面活性剤を含むのが好ましく、非フッ素系界面活性剤量は、フッ素系界面活性剤(C)と非フッ素系界面活性剤との合計量に対して50〜80重量%であるのが好ましい。非フッ素系界面活性剤は、乳化重合時に用いたものであってもよく、重合後に添加したものであってもよい。

【0055】また、重合体(A)は、含フッ素溶剤を用いて溶液重合により得ることができる。含フッ素溶剤としては、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、2,3-ジヒドロデカフルオロ(n-)ペンタン等のHFC、 $C_3H_5Cl_2$ (旭硝子社製「AK-225」)等のHCFCが挙げられる。該含フッ素溶剤は重合後に除去し、重合体(A)をフッ素系界面活性剤(C)の存在下で水系媒体(B)に分散させて本発明の組成物とするのが好ましい。

【0056】本発明の組成物は、目的や用途に応じて、任意の濃度に希釈されて、基材に被覆される。被覆方法としては、一般的な被覆加工方法が採用できる。例えば、浸漬塗布、スプレー塗布、または本発明の組成物を充填したエアゾール缶による塗布等の方法がある。基材としてはコネクタ、スイッチ、ボリューム、または半固定抵抗等の電気接点を有する電子部品、電気接点を有するプリント基板が挙げられる。本発明の組成物によって被覆される箇所としては、プリント基板にコネクタ等の電子部品を半田づけする際に、フラックスの這い上がりが起こりうる箇所が挙げられる。より詳しくは、プリン

ト基板に取り付けるコネクタ等の電子部品の付け根部分、プリント基板の電子部品本体が実装される側の基板表面、または電子部品を取り付けるためのプリント基板に設けられたスルーホール等が挙げられる。

【0057】本発明の組成物を被覆することによって、不要な箇所への半田用フラックスの付着が防止できる。また、本発明の組成物は、接点部分に付着しても、電気特性（導通性等）および部品の外観を損なわない利点がある。したがって、電子部品またはプリント基板の表面全体に被覆してもよく、上記以外の被覆方法も採用できる。例えば、被覆効率のよい全浸漬または半浸漬による方法も採用できる。

【0058】本発明の組成物を全浸漬で被覆する場合には、基材である電子部品の種類ごとに、組成物中の重合体（A）の最適濃度があり、それを第1表に示す。

【0059】

第 1 表

部品の種類	重合体（A）の最適濃度範囲
スイッチ	0.03～0.3重量%
ボリューム	0.03～0.3重量%
半固体抵抗	0.03～0.3重量%
コネクタ	0.05～1.0重量%
プリント基板	0.20～1.0重量%

【0060】部品ごとに最適濃度が存在する理由は以下の通りである。すなわち、組成物を全浸漬で被覆する場合には、該組成物は、目的とする箇所だけ（例えばリード線部分だけ）ではなく、それ以外の部分にも付着し、被膜を形成する。一方、基材となり得る電子部品は、種類または形状により、導通に必要な電気接点の接点荷重が異なる。接点荷重の違いにより、被膜の剥離強度に違いが生じるので、それに合わせて、本発明の組成物の重合体（A）の濃度を調節し、被膜の膜厚を調節する。

【0061】また、本発明の組成物中に、被覆が必要な電子部品のみを浸漬する半浸漬による方法によるときは、重合体（A）の最適濃度範囲は、いずれの電子部品においても、3重量%以下とするのが好ましく、0.01～0.3重量%とするのが特に好ましい。

【0062】本発明の組成物は、電子部品またはプリント基板の半田づけをする表面の一部または全部に被覆され、乾燥することにより、該表面に被膜が形成される。被覆後に、乾燥させ、さらにキュアリングさせるのが好ましく、キュアリングにより基材表面により均一な被膜を形成させうる。キュアリング温度は重合体（A）の軟

化点より高い温度であるのが好ましい。

【0063】本発明の組成物中には、重合体（A）の分散安定性、フラックス食い上がり防止性、絶縁性、または外観等に悪影響を与えない範囲で、他の添加物を含ませてもよい。他の添加物としては、腐食を防止するためのpH調節剤、防錆剤、液中の重合体の濃度を感知するための染料、染料の安定剤、難燃剤、帯電防止剤等が挙げられる。

【0064】本発明の組成物は、電子部品またはプリント基板の表面に被膜を形成させ、半田用フラックスの食い上がりを防止する。そして、フラックスによる腐食が防止された電子部品またはプリント基板が提供される。

【0065】本発明の組成物を乾燥させてなる被膜が表面に形成された電子部品またはプリント基板は、つぎに半田用フラックスで処理され、さらに半田づけが行われ、半田づけがされた電子部品またはプリント基板になる。そして該電子部品またはプリント基板は種々の電気製品に用いられる。該電気製品は、フラックスによる腐食が原因で起こる障害が防止された、優れた品質の電気製品である。該電気製品の具体例としては、コンピュータ用機器、テレビ、オーディオ用機器（ラジオカセット、コンパクトディスク、ミニディスク）等に用いられる機器用、携帯電話などが挙げられる。

【0066】本発明の組成物が優れた性能を示す機構は必ずしも明確ではないが、以下のように推測される。すなわち、組成物に含まれる重合体（A）の軟化点が適度に調節されているために、被膜が電子部品等のプラスチック部分と馴染み、密着性および耐剥がれ性が改良される。また、組成物の乾燥時に重合体（A）中のR^f基が被膜表面に規則的に配向し、フラックスの排除作用が効率的に発揮される。

【0067】また、本発明の組成物は重合体（A）中にケイ素を含有する重合単位（b¹）を有するので、十分なフラックス食い上がり防止性能を有しながら、耐剥がれ性および耐傷付き性を大きく向上させることができる。その結果、半田づけ時の作業性が向上するとともに、電子部品の製品歩留まりを向上させることができる。

【0068】

【実施例】以下に、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、分子量はゲル透過クロマトグラフィ（GPC）により測定し、ポリスチレン換算した値である。軟化点はDurransの水銀法により測定した値である。

【0069】[例1] 重合体Aの合成例

1リットルのガラス製オートクレーブにF（CF₂）₈（CH₂）₂ OCOCH=CH₂ 147 g、ビニルトリメトキシシラン21 g、シクロヘキシルメタクリレート42 g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（オキシエチレン付加モル数=10、HLB=11.5）21 g、ドデシルメルカプタン1 g、アセトン52 g、イ

オン交換水365gを加え、50℃で1時間の前乳化を行った。その後、2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)塩酸塩2gを加え、オートクレーブを窒素置換した。

【0070】攪拌しながら60℃に昇温して15時間重合を行い、冷却して、乳化重合体溶液を得た。溶液をガスクロマトグラフィ(GC)で分析した結果、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2 OCOCH=CH_2$ 、ビニルトリメトキシシランおよびシクロヘキシルメタクリレートの反応率はともに99%以上であり、重合反応が順調に進行したことがわかった。その後、該溶液を孔径6μmのフィルタでろ過して乳白色エマルジョンを得た。エマルジョンの固形分濃度は30重量%、分散粒子の粒子径は0.4μmであった。また、重合体の平均分子量は 3×10^4 、軟化点は130℃、フッ素含量は41重量%であった。

【0071】[例2] 重合体Aの合成例

シクロヘキシルメタクリレートにベヘニルメタクリレートに変更した以外は例1と同様の条件で重合反応を行い、冷却後、GCで分析した結果、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2 OCOCH=CH_2$ 、ビニルメトキシシランおよびベヘニルメタクリレートの反応率はともに99%以上であり、重合反応が順調に進行したことがわかった。その後、孔径6μmのフィルタでろ過して乳白色エマルジョンを得た。エマルジョンの固形分濃度は34重量%、分散粒子の粒子径は0.3μmであった。また、重合体の平均分子量は 2×10^4 、軟化点は100℃、フッ素含量は40重量%であった。

【0072】[例3] 重合体Aの合成例

シクロヘキシルメタクリレートに $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_4H$ に変更し、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン酢酸塩に変更した以外は例1と同様の条件で重合反応を行い、冷却後、GCで分析した結果、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2 OCOCH=CH_2$ 、ビニルメトキシシランおよび $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_4H$ の反応率はともに99%以上であり、重合反応が順調に進行したことがわかった。その後、孔径6μmのフィルタでろ過して乳白色エマルジョンを得た。エマルジョンの固形分濃度は32重量%、分散粒子の粒子径は0.2μmであった。また重合体の平均分子量は 2×10^4 、軟化点は110℃、フッ素含量は48重量%であった。

【0073】[例4] 重合体Aの合成例

1リットルのガラス製オートクレーブに $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2 OCOCH=CH_2$ 167g、ビニルメチルジメトキシシラン42g、ポリオキシエチレンオクタデシルフェニルエーテル(オキシエチレン付加モル数=10、

HLB=11.5) 21g、ドデシルメルカプタン1g、アセトン52g、イオン交換水365gを加え、50℃で1時間の前乳化を行った。その後アゾビス(メチルプロピオンアミジン)塩酸塩2gを加え、オートクレーブを窒素置換した。攪拌しながら60℃に加熱して15時間重合を行い、冷却後、GC分析した結果、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2 OCOCH=CH_2$ 、ビニルメチルジメトキシシランの反応率はともに99%以上であり、重合反応が順調に進行したことがわかった。その後、孔径6μmのフィルタでろ過して乳白色エマルジョンを得た。エマルジョンの固形分濃度は34重量%、分散粒子の粒子径は0.1μmであった。また、重合体の平均分子量は 3×10^4 、軟化点は110℃であった。

【0074】[例5] 比較重合体の合成例

1リットルのガラス製ビーカーに、平均分子量が 1×10^4 、かつ軟化点が200℃以上の四フッ化エチレン樹脂20g、展着剤としてカゼインカルシウムを10g、ポリオキシエチレンオクタデシルフェニルエーテル(オキシエチレン付加モル数=10、HLB=11.5) 3g、イオン交換水80gを加え、50℃で1時間乳化操作を行ったところ、固形分濃度33重量%、粒子径0.5μmの白色エマルジョンが得られた。

【0075】[例6] 比較重合体の合成例

単量体を $F(CF_2)_8(CH_2)_2 CH=CH_2$ 168g、シクロヘキシルメタクリレート42gに変更した以外は例1と同様の条件で重合反応を行ない、冷却後、GCで分析した結果、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2 CH=CH_2$ 、シクロヘキシルメタクリレートの反応率はともに99%以上であり、重合反応が順調に進行したことがわかった。その後、6μmのフィルタでろ過して乳白色エマルジョンを得た。エマルジョンの固形分濃度は32重量%、分散粒子の粒子径は0.4μmであった。また、重合体の平均分子量は 2×10^4 、軟化点は120℃、フッ素含量は46重量%であった。

【0076】[組成物1~9の調製] 例1~5で調製したエマルジョンに、それぞれ第2表に示す種類および量(単位:重量%)のフッ素系界面活性剤組成物およびイオン交換水を調合して重合体A濃度が1重量%である組成物1~9を得た。なお、組成物8、9は比較組成物である。ただし、「サーフロンS-145」は、水およびフッ素系非イオン性界面活性剤(30重量%)を含む組成物、「サーフロンS-121」は、水およびフッ素系カチオン性界面活性剤(30重量%)を含む組成物、「サーフロンS-381」は R^1 基を有する重合体を含む(70重量%)組成物である。

【0077】

第 2 表

組成物	エマルジョン		フッ素系界面活性剤組成物		イオン交換水
	種 類	重量%	種 類	重量%	重量%
1	例1	3.3	S-145	3.3	93.4
2	例2	3.0	S-381	1.5	93.7
3	例3	3.0	S-121	3.3	93.7
4	例4	3.0	S-381	1.5	93.7
5	例1	3.3	なし	0	96.7
6	例2	3.0	なし	0	97.0
7	例3	3.0	なし	0	97.0
8	例5	3.0	なし	0	97.0
9	例6	3.0	S-145	3.3	93.7

【0078】〔性能評価方法および評価結果〕

(1) 濡れ性(表面張力)の評価

濡れ性を評価するために、組成物1～9の常温での表面張力をウィルヘルミー表面張力計で測定した。結果(単位: mN/m)を第3表に示す。

【0079】(2) 造膜性の評価

組成物1～9を、2000穴/枚のスルーホールを有するプリント基板の非半田面に塗布した後、120℃で5分間加熱処理して水を除去し、被膜を形成させた。被膜の表面状態を目視で判定し、以下の基準で判断した。結果を第3表に示す。

A: 表面に光沢があり、均一な厚さの膜。

B: 表面に光沢がなく、厚さが不均一な膜。

C: 全体が白くなった膜。

【0080】(3) フラックス追い上がり防止性能の評価(その1)

容器に約2mmの深さまでフラックスを入れ、その上に(2)で作成した表面に被膜が形成されたプリント基板5個を乗せ、1分間放置した。1分後にプリント基板のスルーホールを通してフラックスが追い上がったかどうか目視で判定し、追い上がりのあった穴の総数を数えた。結果を第3表に示す。

【0081】(4) フラックスの付着性(接触角)の評価

組成物1～9を、それぞれ10重量%エタノール水溶液で共重合体濃度が0.2重量%となるように希釈した。*50

* 通常のスイッチ用材料である、銀めっきリン青銅板を20個用意し、希釈した組成物1～9にそれぞれ浸漬した。さらに、120℃で5分間加熱処理を行い、表面に被膜を形成させた。各組成物について、各々、銀めっきリン青銅板を5個選び、それらの表面におけるフラックスの接触角を協和界面科学社製の液滴式投影形接触角計で測定した。接触角の平均値を第4表に示す。

【0082】(5) 接触抵抗の評価

(4)で作成した被膜の形成された銀めっきリン青銅板を15個選び、ケーエス(KS)部品研究所製の接触抵抗計により、1mmの半球状測定プローブを用いて3端子法で接触抵抗を測定した。測定は、エアコンにより23℃に温度調節されている部屋で行い、接点荷重10gf、測定ポイント数を1個に対して5箇所(計75箇所)とした。接触抵抗が100mΩ以下を合格とし、合格した測定ポイントの数を求めた。結果を第4表に示す。

【0083】(6) 導通性の評価

(4)における銀めっきリン青銅板の代わりに20個のタクトスイッチを用いること以外は同様に希釈された組成物1～9に浸漬塗布した。これをプリント基板に半田づけした後、導通不良の有無を検査した。導通不良があったものの個数を第4表に示す。

【0084】(7) フラックス追い上がり防止性能の評価(その2)

(6)の評価に用いたタクトスイッチをプリント基板か

ら外し、リード線部分の表面状態を損なわないように分解して、フラックス這い上がりの有無を目視で判定した。這い上がりがあるリード線を有するタクトスイッチ数を数えた。結果を第4表に示す。

【0085】(8)耐傷付き性の評価

(4)で作成した被膜の形成された銀めっきリン青銅板を用いて、耐傷付き性の評価を行った。硬度の異なる各鉛筆を用いて、銀めっきリン青銅板上の被膜表面を引っ掻き、表面に傷が生じるか否かを調べた。使用した鉛筆の硬度は、硬度の大きい順にH、F、HB、B、2B、4B、6Bである。傷を生じさせない硬度のうち、最も大きい硬度を測定し第5表に示す。

*【0086】(9)耐剥がれ性の評価

(4)で作成した被膜の形成された銀めっきリン青銅板を用いて、被膜の耐剥がれ性の評価を行った。被膜に「セロテープ」(No. 405、ニチバン社製)を貼り付け、 1×10^5 Paで圧着する。1分間放置後、「セロテープ」を剥がし、その部分のフラックスの付着性(接触角)を上述の「(4)フラックスの付着性(接触角)の評価」と同様に行った。接触角の低下が小さいほど、耐剥がれ性が高いことを示す。結果を第5表に示す。

【0087】

* 第 3 表

組成物	濡れ性 mN/m	造膜性	フラックス這い上がり防止性能(その1)
1	20	A	0個
2	21	A	0個
3	19	A	0個
4	20	A	0個
5	42	B	20個
6	43	B	15個
7	47	B	7個
8	45	C	894個
9	20	A	1個

【0088】

第 4 表

組成物	フラックスの付着性	接触抵抗	導通性	フラックス這い上がり防止性能(その2)
1	61度	75個	0個	0
2	61度	75個	0個	0
3	63度	75個	0個	0
4	62度	75個	0個	0
5	54度	53個	2個	2
6	56度	40個	5個	4
7	55度	65個	3個	3
8	28度	32個	6個	13
9	61度	75個	0個	0

【0089】

第 5 表

組成物	耐傷付き性	耐剥がれ性
1	B	59度
2	HB	61度
3	B	59度
4	HB	62度
5	B	53度
6	B	54度
7	B	52度
8	6B	10度
9	4B	14度

*がり防止剤組成物は、十分なフラックス這い上がり防止性能を有する。また、被覆された電子部品の導通性は良好であり、接触抵抗の低下も見られない。また、重合単位 (b¹) を含む重合体であるために、高いフラックス這い上がり防止性能を有するとともに、耐傷付き性および耐剥がれ性にも優れる。

30 【0091】

【発明の効果】本発明の組成物は、オゾン層破壊、地球温暖化の心配がなく、不燃性である水系の組成物である。該組成物においては、臭気の問題もほとんどないため、作業環境上も大変有利である。該組成物は、生産性が高く、効率的な浸漬塗布で基材に被覆した場合においても、これから形成される被膜は、外観が優れ、膜厚の均一性にも優れ、被膜強度も高い。また、組成物の重合体濃度を調整するだけで、適度な膜厚の被膜を形成でき、導通不良を防ぐことができる。また、フラックスの濡れ性にも優れることから、汎用の被覆方法を採用できる。さらに、本発明の組成物は、優れたフラックス這い上がり防止性能を示す。

40

【0090】以上のように、本発明のフラックス這い上*